

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-138199

(43)Date of publication of application : 18.11.1977

(51)Int.Cl.

G11B 7/04
C09D 11/00
G01D 15/34
G06K 19/06

(21)Application number : 51-054414

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.05.1976

(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI

(54) RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To satisfy secrecy function in reading operation using fluorescent substance, by recording figures, letters, marks, etc., on recording paper using fluorescent substance which has emission spectrum in invisible infrared wave length range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 61 - 18231

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和61年(1986)5月12日

G 06 K 7/10
C 09 K 11/00

2116-5B
7215-4H

発明の数 1 (全 3 頁)

⑭ 発明の名称 記録用紙

審判 昭54-8181

②特 願 昭51-54414

③公 開 昭52-138199

②出 願 昭51(1976)5月14日

④昭52(1977)11月18日

②発 明 者 鈴 木

教

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中
央研究所内

⑦出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

④代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

審判の合議体 審判長 藤 原 博 審判官 宇田川 武 審判官 荻 巢 誠

⑥参考文献 特開 昭49-88625 (JP, A) 特開 昭50-117389 (JP, A)

特公 昭47-10826 (JP, B 1)

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 赤外線で励起されて赤外波長領域で発光する
基則分布形結晶よりなるけい光体粉体により潜像
が記録されていることを特徴とする記録用紙。

2 前記けい光体としてNdイオンを含有するけ
い光体を用いることを特徴とする特許請求の範囲
第1項記載の記録用紙。

3 Ndイオンの一部をY, Sc, La, Gd, Lu,
Ce, Biの群より選ばれた少なくとも1種のイオ
ンで置換したことを特徴とする特許請求の範囲第
2項記載の記録用紙。

発明の詳細な説明

本発明は、赤外線によつて励起され、赤外波長
領域で発光する規則分布形結晶よりなるけい光体
によつて、数字、文字、文様、符号などの潜像記
録された記録用紙に関するものである。

近年、光学的な手段により、所定の用紙に記録
された数字、文字、文様、符号などの記載事項を
自動的に読み取り、その結果にもとづき、あらか
じめ設定した何種類かの判定を下す各種の読み取
り制御機の使用が増大しており、記録用紙に記載
された事項を正確に読み取ることのできる読み取
り装置の重要性が増している。これらの装置のあ
るものは、記録用紙に適当な光を照射し、記録用
紙から反射した光を検出して判読する方式を採
り、またあるものは、記録用紙を通過してきた光

を検出して判読する方式を用いている。またある
ものにおいては、記録用紙とはほぼ同一又は類似の
色例えば白色のけい光体を用いて白色の用紙に記
録し、通常の照明下では判読できないようにして
おき、その記録用紙を、けい光体の励起スペクト
ルにあつた光で照射し、けい光体からの発光を検
出して判読する方式を用いている。

しかし、これ等の従来の記録用紙には種々の欠
点があつた。本発明はこれ等の欠点を解決しよう
とするものである。

本発明の第一の目的は、肉眼で検知し得ない赤
外波長領域に発光スペクトルを持つけい光体を使
用して、記録用紙に数字、文字、文様、符号等を
記録することにより、けい光体を利用した読み取
り操作での秘密保持の機能を満足させることにあ
る。

本発明の他の目的は、発光ダイオードの如き固
体素子を励起光源として使用し得る赤外波長領域
に励起帯のあるけい光体を用紙記録用として用い
ることにより、小型堅牢な読み取り装置の構成を
可能とすることにある。

更に、本発明の他の目的は、赤外線で励起され
赤外波長領域で発光するけい光体のうち、用紙記
録用として好ましい性能、即ち、小粒径で高い発
光効率を示し、かつ励起波長における吸収強度の
高いけい光体を用いて、記録特性の優れた記録用

(2)

特公 昭 61-18231

3

4

紙を提供することある。

上記の目的を達成するために、記録用紙用に適したけい光体として、本発明者達は、ネオジミウムイオン (Nd^{3+}) で付活したけい光体を見出した。

Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) で付活されたけい光体は、一般に赤外領域で800nm附近に Nd^{3+} の $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ 遷移に対応した強い吸収を持ち、1000nm附近に $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ の遷移による発光を示すので本発明に用いて効果がある。

こうした材料の例としては、例えば CaWO_4 ; Nd , SrWO_4 ; Nd , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; Nd , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; Nd などがある。さらに、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdLiP}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdNaP}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdKP}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdNa}_5\text{W}_4\text{O}_{12}$ などの化合物も用いられる。

これらの材料は固体レーザ材料で規則分布形結晶として知られているのであるが、(総説として Festkörperprobleme XV, p253 (1975), Viehweg, 西ドイツ参照) いずれも本発明にけい光体として用いて有用である。

これは Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) による吸収強度が強いことが特徴である。しかも Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) 間の間隔が例えば $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の場合には5 Å以上もあるために、濃度消光と呼ばれる Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) 間の相互作用により生ずる発光効率の低下が殆んどなく、その結果 Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) 濃度が高いにもかかわらず高い発光効率を得られる。

さらに布延して説明すれば、上記の規則分布形結晶よりなるけい光体は、その結晶構造より希土類イオン同士の相互作用が小さく、光吸収に関係するイオンの濃度を高くすることができるとともに、発光の量子効率も大きいという従来のけい光体にはない特色をもっている。

一般に記録用紙用けい光体には、(1)励起光の吸収が大きいこと、(2)発光効率が高いことが必要不可欠である。したがって、次のような性能指数Fを考えることができる。

$$F = \alpha e \cdot \eta$$

ここで、 αe は励起波長における吸収係数 (cm^{-1}) $\cdot \eta$ は発光の量子効率である。

ところで、赤外線励起、赤外線発光のけい光体について考えると、一般に近赤外領域における光

吸収は希土類イオンでおこり、吸収係数 αe は希土類イオンの数に比例することとなる。しかし、希土類イオンの可視・近赤外領域の光吸収は禁制遷移であるため、最も高濃度に希土類イオンを含む化合物においても、その吸収係数は 10^2 cm^{-1} 以下であるのが普通である。一方、発光の量子効率 η は吸収された光エネルギーのうち、どれだけけい光として放出されるかを表わしており、一般に希土類イオン濃度が低い場合には、希土類イオンで光吸収がおこった場合の量子効率は1に近い。しかし、希土類イオン濃度が高くなると、通常のけい光体ではイオン間の相互作用が大きいため、 η は急激に低下する。

上記説明からわかるように、赤外線励起、赤外線発光のけい光体の性能指数Fは次式のようになる。

$$F = A [\text{Lu}] \cdot \eta$$

ここで、Aは光吸収に関係するイオン1個の吸収断面積 (cm^2)、 $[\text{Lu}]$ は光吸収に関係するイオンの濃度 (個/ cm^3) である。

通常の希土類けい光体では、Aは紫外線励起のけい光体よりも小さく、 η を大きくするためには $[\text{Lu}]$ を小さくせねばならず、結果としてFは小さな値となってしまう。しかし、規則分布形結晶よりなるけい光体では、希土類イオン同士の相互作用が小さいため、 $[\text{Lu}]$ も η も共に大きくでき、したがってFを大きな値とすることができる。第1表に、赤外線励起の通常のけい光体と規則分布形結晶よりなるけい光体の上記A, $[\text{Lu}]$, η , Fの各値の比較例を示した。

第 1 表
けい光体の性能比較例

	通常の赤外線励起けい光体	規則分布形結晶よりなるけい光体
$A \propto$	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$
$[\text{Lu}] \div$	$10^{18} \sim 10^{20}$	$\sim 10^{21}$
$\eta \div$	1	1
$F \div$	$10^{13} \sim 10^{14}$	$\sim 10^{15}$

規則分布形結晶よりなるけい光体の有する上記の諸特性、即ち赤外波長領域における強い吸収と、赤外波長領域の効率のよい発光とは用紙記録

5

用けい光体としてきわめて好ましい特性である。

上述したけい光体は、光を吸収してからけい光が外部に放出される迄にけい光体母体から活剤イオンへ、又は励起光を吸収したイオンから吸収イオンと異種の活剤イオンへのエネルギー伝達のような過程を含まないために、小粒子にした際の発光強度の低下も少ない。第2表に、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の粉末発光強度と粒径との関係の測定結果の一例を示した。小粒径で強い発光強度は、記録用けい光体として好ましい特性である。

第 2 表
 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の 平均 粒 径
と 発 光 強 度

平均粒径 (μm)	発光強度 (任意単位)
30	100
8	85
3	63
1.5	47

さらに、前述の化合物において、 Nd^{3+} (ネオジミウムイオン)の一部をY (イットリウム), Sc (スカンジウム), La (ランタニウム, Gd (ガドリニウム) Lu (ルテシウム), Ge (セリウム) Bi (ビスマス) の如き、800nm付近および1000nm付近に吸収のない、かつ Nd^{3+} (ネオジミウムイオン)と同じ3価のイオンで置換したけい光体も、上に述べた諸特性を失わず、用紙記録用けい光体として適していることが明らかとなった。

なお、以上では本発明を主として紙を用いて構成した記録用紙について述べてきたが、本発明は、紙に限らず、プラスチック、布、ゴムまたは金属の薄板などにも容易に用いることができ、また、磁性粉を塗布した用紙に用いることも可能である。

本発明は上述の記録基体を全て含むものであり、これらを含め記録用紙と称することとする。

以下、実施例に基づき、さらに本発明を詳しく説明する。

実施例 1

Nd^{3+} (ネオジミウムイオン) で付活された

(3)

特公 昭 61-18231

6

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, Nd (カルシウムフルオロアパタイトけい光体) 粉末200grを塩化ビニール系樹脂160gr可塑剤40grおよび溶媒メチルイソブチルケトン400grと混合し印刷用インク組成物を形成した。上記インクを用いて、所定の記録用紙に、横5巾2mmの線状文様を印刷したカードを製作し、カード上にさらに、通常のタイプ印字により必要事項を記録し、認識カードを製作した。けい光体粉末は白色であるために、線状文様は、通常的光源の下では認識しがたい。800nmに発光ピークをもつ、GaAlAs赤外発光ダイオードと、Si (シリコン) のフォトダイオードとを組み合わせ、けい光検出装置を作り、認識カード上のけい光体の有無を検出し、読み取りにおける誤りの割合を1万回15に1回以下にできた。

実施例 2

$\text{NdLiP}_4\text{C}_{12}$ けい光体をボールミル装置で微粉砕し、平均粒径1.5 μm とした後、例えば重量比でけい光体20に対しセルロースアセテート樹脂6、可塑剤ジオクチルアセレート14、溶媒メチルエチルケトン35とを混合し、インキ組成物を形成しポリエチレン薄膜上に、30 μm の膜厚で塗布し転写用のタイプリボンを製作した。上記タイプリボンを用いて、所定のコードを印字したカードを作成した。800nmに発光ピークを持つGaAlAs赤外発光ダイオードと、光ファイバーおよびSi (シリコン) のフォトダイオードとを組み合わせたけい光コード読み取り装置を製作し、けい光コードの読み取りを行なった。読み取りは、暗室内でなくとも通常のけい光灯でも可能であり、読み取り結果の正答率は99.9%以上であった。

実施例 3

$\text{Nd}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{P}_5\text{O}_{14}$ けい光体を、実施例2と同様に処理し、転写用のタイプリボンを製作した。上記タイプリボンを用いて、所定のコードを印字したカードを製作した。実施例2と同様なけい光コード読み取り装置を作り、けい光コードの読み取りを行なった。上記けい光体の発光の立ち上りおよび減衰の時定数はともに10 μsec でありけい光コードを印字されたカードを秒速100cmで読み取ることが可能であった。読み取り結果の正答率は99.9%が得られた。